УДК 550.4:43.000

ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СВОБОДНЫХ И СВЯЗАННЫХ ЛИПИДОВ СОВРЕМЕННОГО ОСАДКА ОЗЕРА КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ТИПА

Е.Б. Голушкова*, Т.А. Сагаченко**, В.Н. Буркова**

*Томский политехнический университет. Тел.: (382-2)-56-34-74
**Институт химии нефти СО РАН. г. Томск

Приводятся данные сравнительного анализа химического состава гетероорганических компонентов в свободных и связанных липидах современного осадка континентального типа.

Введение

В современных представлениях о процессах нефтеобразования отводится особая роль осадочным липидам. Считается, что липиды органического вещества (ОВ) являются исходным материалом для образования керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [1].

Различают свободную и связанную формы липидов. Предполагают, что в осадках липиды связаны с керогеном, гуминовыми веществами и минеральной матрицей, что осуществляется посредством хи-

мических или физических связей [2]. Свободные липиды в большей степени подвержены биохимическим преобразованиям и поэтому несут основную информацю о фациальных условиях захоронения исходного ОВ. Связанные липиды на ранних стадиях осадконакопления испытывают, главным образом, воздействие минеральной матрицы, в связи с чем являются источником генетической информации [2, 3]. Для определения нефтематеринского потенциала геолипидов необходимы данные о химической природе липидов различных форм и их содержании в общем балансе захороняемого вещества.

Данная работа посвящена изучению азот-, серу- и металлосодержащих соединений липидов, присутствующих в современных озерных осадках в трех формах – свободной, связанной с карбонатами (карбонатные липиды) и связанной с керогеном сложноэфирными связями (гидролизованные липиды). Проблема происхождения таких гетероорганических соединений в нефтях до сих пор не решена. Они могут либо быть трансформированными химическими компонентами, либо являться продуктами вторичных превращений компонентов осадочного органического материала [4]. В связи с этим информация о составе и количественном содержании азот-, серу- и металлосодержащих соединений в ОВ современных осадочных отложений имеет большое значение для решения вопросов, связанных с генезисом нефти в целом.

Экспериментальная часть

Исследования выполнены на осадке озера Утичье-3 (Восточная Сибирь, Хакасия). Осадок отбирали в летнее время по глубине иловой колонки в интервале 20...40 см. Минерализация воды в озере составляет 7,9 г/л. К основным поставщикам ОВ в озере относят зеленые водоросли (*Cladophora*), зоопланктон (*Gammarus lacustris*) и ОВ терригенного происхождения. По условиям осадконакопления (водно-щелочная среда, сероводородное заражение) данное озеро относится к типичным представителям континентальных бассейнов восстановительных фаций [5]. В последнее время континентальные отложения достаточно обоснованно рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских пород. С ними связано открытие значительного количества нефтегазоносных провинций в Китае. На территории Западной Сибири такие озерные образования могли генерировать континентальные нефти в отложения нижней и средней юры [6].

Для получения свободных липидов использовали метод холодной экстракции. Через слой воздушно-сухого осадка (при массовом соотношении осадок: экстрагент равном 1:3) перколировали метанол-хлороформную (1:1) смесь. Указанная система растворителей является оптимальной для выделения липидов из современных малопреобразованных осадков [7].

Затем по методике [8] разрушали карбонаты и экстрагировали связанные с ними липиды. Остаток обрабатывали раствором щелочи для разрушения сложноэфирных связей по методике [9] и извлекали гидролизованные липиды. Омыление проводили при комнатной температуре, так как более жесткие условия разрушения сложноэфирных связей приводят к снижению выхода гидролизованных липидов [3].

Общий азот ($N_{общ}$) определяли методом сожжения в реакторе Покровского [10], общую серу ($S_{общ}$) – по Шенигеру [11], содержание основного азота ($N_{осн}$), сульфидной серы (S_c) и карбоксильных групп – методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [12], йодатом калия [13] и спиртовым раствором щелочи [14] соответственно.

ИК-спектры записывали на спектрометре Specord (модель М-80) в пленке из раствора хлороформа. Электронные спектры получали на спектрофотометре "Uvikon 943". Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N записывали на спектрометре "Bruker" DRX500 (36,13 МГц) в CDCl3, химические сдвиги сигналов измерены в спектрах ^{14}N относительно растворенного молекулярного азота, в спектрах ^{13}C – относительно сигнала тетраметилсилана.

Для определения состава и содержания микроэлементов (МЭ) образцы облучали в потоке нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ нейтронов/с. Измерение наведенных активностей аналитических радионуклидов проводили на образцовой радиометрической установке РОУС–11/ 0,4.

Результаты и обсуждение

Согласно данным табл. 1, общая липидная фракция озерного осадка составляет 1,13 % мас. Наибольшим содержанием характеризуются свободные липиды (0,60 %). Выход карбонатных (0,38 %) и гидролизованных (0,15 %) липидов значительно меньше. Все липидные фракции содержат азот, серу и микроэлементы, а также свободные кислоты (таблицы 1, 2). Как показывает сравнительный анализ, наиболее представительными по содержанию гетероорганических соединений являются свободные липиды. В них из осадка переходит 16,4 % отн. серу- и 47,1 % отн. азотсодержащих компонентов. Далее следуют карбонатные липиды. С ними связано 2,0 % отн. сернистых и 21,2 % отн. азотистых соединений. Наименьшей долей серу- и азотсодержащих соединений характеризуются гидролизованные липиды, хотя для них установлена самая высокая абсолютная концентрация общего азота и карбоксильных групп.

С каждой из липидных фракций связано более 20 МЭ (табл. 2). И в свободных и в связанных липидах преобладают щелочные и щелочноземельные металлы (натрий, калий, кальций магний), что, вероятнее всего, определяется наличием их солей в озерной воде. Из "биогенных" элементов, к которым относят ванадий, никель, железо, кобальт, медь и цинк [15], повышенной концентрацией выделяются железо (63,1...255, 48 мкг/г) и цинк (31,63...68,32 мкг/г). Высокое содержание этих металлов свидетельствует о существенном вкладе в осадочные липиды ОВ высших наземных растений.

Таблица 1. *Гетероорганический состав осадка озера Утичье-3*

Продукт	Выход, % мас.	Содержание, %				
		$S_{общ}$		$N_{общ}$		СООН
		абс.	отн.	абс.	отн.	
Осадок	100	0,46		0,70		
Свободные липиды	0,60	12,6	16,4	0,55	47,1	0,50
Карбонатные липиды	0,38	2,46	2,0	0,39	21,2	0,38
Гидролизованные липиды	0,15	1,22	0,4	0,74	6,4	0,83

Таблица 2. *Содержание микроэлементов в липидах озера Утичье-3, мкг/г*

Элемент	Липиды		
	Свободные	Карбонатные	Гидролизованные
Железо	63,01	255,48	108,50
Цинк	31,63	52,68	68,32
Алюминий	1,00	10,10	37,40
Ванадий	0,31	0,39	1,14
Никель	<0,40	<0,40	<0,40
Марганец	4,97	3,41	3,33
Титан	10,00	10,00	10,00
Барий	2,96	2,84	33,15
Калий	4100	17800	12800
Натрий	1630	2040	1930
Кальций	260	230	460
Магний	250	200	200
Цезий	0,021	0,024	0,036
Рубидий	4,63	0,28	3,08
Церий	3,31	4,79	3,22
Лантан	0,202	1,14	0,60
Молибден	0,18	0,43	10,52
Самарий	1,77	10,90	1,03
Ртуть	0,0041	0,0163	0,0067
Мышьяк	0,198	2,38	0,204
Кобальт	0,059	0,225	0,062
Хром	2,27	3,99	3,23
Сурьма	0,003	0,030	0,038
Скандий	0,003	0,116	0,114
Хлор	19100	3100	4900
Йод	3,05	46,80	87,11
Бром	23,79	23,19	14,44

Наибольшим содержанием железа и цинка характеризуются карбонатные, наименьшим – свободные липиды. Из других МЭ можно отметить довольно высокое содержание алюминия (37,4) в гидролизованных липидах, а также заметные количества титана (10,0) во всех липидных фракциях.

Представительные по выходу свободные и карбонатные липиды разделяли на силикагеле L 100/160 при соотношении масс образец/адсорбент, равном 1:50. Неполярные соединения десорбировали гексан-бензольной (9:1 по объему), полярные – метанол-хлороформной (1:1 по объему) смесями. Результаты табл. 3 свидетельствуют, что свободные липиды состоят преимущественно из полярных соединений (69,1 %). Относительное содержание таких соединений в карбонатных липидах ниже (44,0 %). В составе неполярных соединений липидных фракций присутствует соэкстрагированная из осадка элементная сера. Ее доля в неполярных свободных липидах составляет 95 % отн., а в неполярных карбонатных – 80 % отн. от общего содержания серы в соответствующих липидных формах.

В полярную часть переходят практически все азот – (97,9...99,3 % отн.) и карбоксилсодержащие (100 % отн.) соединения свободных и карбонатных липидов.

Таблица 3. *Характеристика полярных компонентов свободных и связанных липидов*

Продукт	Выход %	Содержание, %									
		$S_{общ}$		$S_{с}$		$N_{общ}$		$N_{осн}$		СООН	
		абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
Свободные липиды	100	12,6	100	0,55	100	0,55	100	0,10	100,0	0,50	100
Полярные соединения свободных липидов	69,1	1,2	6,8	0,80	100	0,78	97,9	0,14	96,7	0,70	96,7
Карбонатные липиды	100	2,5	100	0,52	100	0,39	100	0,07	100,0	0,38	100
Полярные соединения карбонатных липидов	44,0	1,4	24,6	1,18	99,8	0,88	99,3	0,17	100,0	0,84	97,0

Результаты определения группового состава азоторганических соединений методом неводного потенциометрического титрования [12] показывают, что в липидах они представлены основными и нейтральными компонентами (табл. 1). При этом свободные и карбонатные липиды не различаются по относительному содержанию оснований. В смеси азотистых компонентов они составляют 18...19 % отн. При титровании с добавкой модельных соединений (диэтиламин, хинолин) установлено, что органические основания липидов обеих форм являются сильноосновными компонентами типа насыщенных аминов (сумма алифатических и гидрированных гетероциклических аминов), рис. 1, *а*. В смеси с диэтиламином основания липидов титруются вместе, а в смеси с хинолином на кривой титрования проявляется дополнительный излом, соответствующий количеству добавленного ароматического основания (рис. 1, *б*).

О составе нейтральных азотистых соединений полярных липидов судили по данным качественной ИК- и УФ-спектроскопии соответствующих липидных фракций. Поглощение карбонильной группы в области 1689...1660 $см^{-1}$ и связи C-N при 1420 $см^{-1}$ указывают на возможное присутствие амидов среди нейтральных азотистых соединений свободных и связанных липидов. Наличие в колебательном спектре характеристического поглощения при 3440 $см^{-1}$, соответствующего NH-группе пиррольного кольца, а в электронном спектре – ряда полос в области 420...750 нм, позволяет полагать, что в составе азоторганических соединений полярных липидов присутствуют также тетрапиррольные пигменты, установленные ранее в липидах современных осадков [16].

По данным функционального анализа сернистых соединений [13] в полярных компонентах свободных и карбонатных липидов присутствуют сульфиды (табл. 3). О наличии тиацикланов и

сульфидных структур в свободных липидах из осадка гипергалинного озера Карачи сообщалось в работе [3]. Как следует из данных табл. 3, свободные и карбонатные липиды исследуемого осадка различаются по относительному содержанию органических сульфидов в составе полярных сернистых соединений. Так, доля сульфидов в свободных липидах составляет 11 % отн., а в карбонатных – 84 % отн. Полученные данные согласуются с выводами авторов [3] о том, что карбонатные липиды более обогащены сероорганическими соединениями и подтверждают существующее мнение об участии карбонатных пород в процессах осернения нефтей в качестве катализаторов [17].

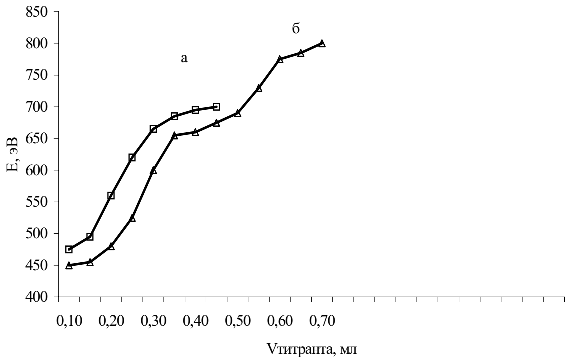


Рис. 1. *Кривые потенциометрического титрования свободных липидов: а) свободные липиды; б) свободные липиды + диэтиламин + хинолин*

Спектры ЯМР ^{13}C полярных фракций липидов характеризуются высокой интенсивностью сигналов в области сильных полей (рис. 2). Сигналы при 13 м.д. и 19 м.д. соответствуют поглощению метильных групп в коротких алифатических цепочках (до C_7). Набор сигналов в области 22–29 м.д. можно отнести к поглощению CH_2 – групп в различных парафиновых и/или нафтеновых фрагментах молекул [19]. При отсутствии сигналов ароматических атомов углерода (118–140 м.д.), эти данные свидетельствуют о том, что в составе полярных соединений обеих форм липидов преобладают насыщенные структуры.

Результаты спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах азота указывают на насыщенный характер азотистых соединений осадочных липидов. В спектре ЯМР ^{14}N отмечен интенсивный сигнал при 65 м.д., принадлежащий атому азота в алифатических и/или гидрированных ароматических структурах (рис. 3) [19].

Вывод о преобладании насыщенных структур в ОВ современных осадков сделан также авторам работы [20] при изучении высокомолекулярных гетероциклических соединений. На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии они установили, что основными структурными единицами асфальтеновых компонентов битумоидов осадочных отложений являются алифатические цепи и нафтеновые кольца.

Совокупность всех полученных данных указывает на сходство свободных и карбонатных липидов по распределению и составу гетероорганических соединений. Это является дополнительным подтверждением их генетического родства, отмеченного по характеру распределения углеводородов для этих форм липидов из осадка гипергалинного озера Карачи [3].

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гетероорганические компоненты озерных осадков континентального типа являются сложной смесью азот-, серу-, кислород- и металлосодержащих соединений. В их составе преобладают алифатические и/или гидрированные ароматические амины, амиды, тетрапиррольные пигменты, насыщенные сульфиды, карбоновые кислоты, органические соединения железа и цинка. Сравнительный анализ полученных результатов с опубликованными данными о распределении и составе гетероорганических соединений в нефтях [21] позволяет полагать, что формирование количественного содержания и состава нефтяных гетероорганических соединений происходит на более поздних стадиях трансформации исходного органического вещества.

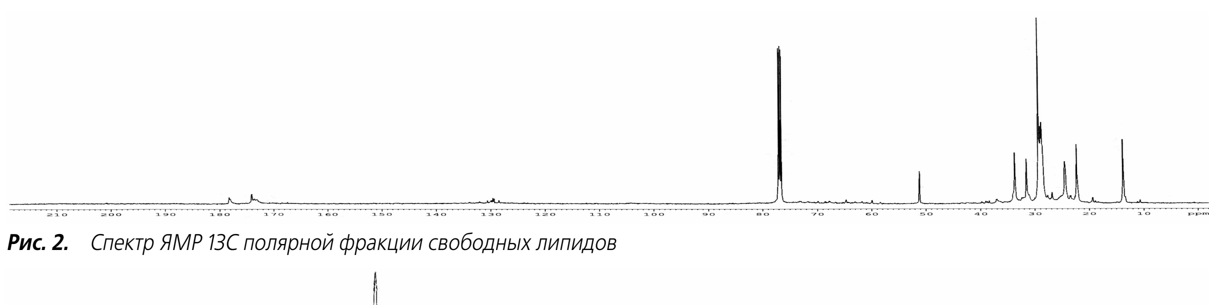


Рис. 2. *Спектр ЯМР 13С полярной фракции свободных липидов*

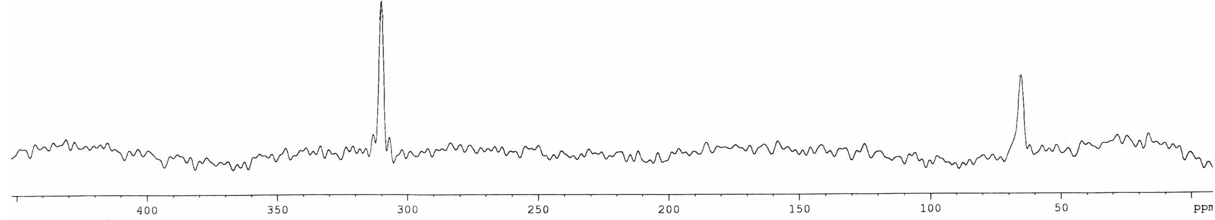


Рис. 3. *Спектр ЯМР 14N полярной фракции свободных липидов*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Лопатин Н.В. Главная фаза нефтеобразования // Вестник МГУ. Серия геол. – 1969. – С. 3–27.
2. Ishiwatari R. Machihara T. Algal lipids as a possible contributor to the polimethylene chains in kerogen // Geochem. Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – P. 1459–1464.
3. Кураколова Е.А., Буркова В.Н., Михель М.В. Химическая природа липидов из осадков гипергалинного озера Карачи // Горючие сланцы. – 1989. – Т. 6. – № 3. – С. 228–237.
4. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука. – 1988. – 214 с.
5. Жемчужина Хакасии (Природный комплекс Ширинского района) / Под ред. В.П. Парначева, И.В. Букатина. – Абакан: Изд-во Хакасского гос. ун-та им. Катанова, 1998. – 180 с.
6. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Западно-Сибирский бассейн / Под ред. А.Э. Конторовича. – Новосибирск: Наука, 1994. – 200 с.
7. Матис Е.Я., Кураколова Е.А., Буркова В.Н. Сравнительная оценка способов выделения липидов (битумоида А) из слаболитифицированных осадков // Геохимия. – 1986. – № 9. – С. 1366–1369.
8. Робинсон Б.Е. Методы выделения керогена и связанного растворимого органического вещества. / Органическая геохимия. Под ред. А.И. Богомолова и Ал.А. Петрова. – Л.: Недра, 1974. – С. 157–160.
9. Nischimura M. The geochemical significance in early sedimentation of geolipids obtained by saponification of lacustrine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1977. – V. 41. – P. 1817–1823.
10. Чумаченко М.Н., Пахомова И.Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 170. – Вып. 125. – С. 125–127.
11. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 658 с.
12. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти / Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Сб. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 141–169.
13. Гальперн Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы // Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и их производных. – М., 1968. – № 1. – С. 58–74.
14. Скачкова Е.Г. Методика определения эфирного числа // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1977, вып. 8. – С. 37–38.
15. Пунанова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов СНГ // Геохимия. – 1998. – № 9. – С. 959–972.
16. Серебренникова О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. – Новосибирск: Наука, 1988. – 140 с.
17. Galpern C.D. Organosulfides of petroleum // Int. J. Sulfur Chem. – 1971. – V. 6. – № 2. – P. 115–130.
18. Смирнов М.Б., Крапивин А.М. Методика анализа углеводородных фрагментов высших фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 138–181.
19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М: Мир, 1976. – 529 с.
20. Борисова Л.С. Эволюция гетероциклических соединений рассеянного органического вещества в диагенезе и катагенезе // Химия нефти и газа: Матер. V Международн. конф. – Томск, 2003. – С. 27–28.
21. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.